

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001156065 A**

(43) Date of publication of application: **08.06.01**

(51) Int. Cl.

H01L 21/318

(21) Application number: **11333129**

(22) Date of filing: **24.11.99**

(71) Applicant: **HITACHI KOKUSAI ELECTRIC INC**

(72) Inventor: **MIZUNO KANEKAZU
MAEDA KIYOHICO**

(54) **METHOD AND APPARATUS FOR
MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method and an apparatus for manufacturing a semiconductor device which comprises a process of manufacturing a silicon nitride film, allows the maintenance frequency to be possibly lessened, and can suppress or prevent the growth of particles.

SOLUTION: A step of forming a silicon nitride film on a semiconductor wafer disposed in a quartz reaction

chamber by the thermal CVD method with bis-tertiary butylaminosilane and NH₃ flowing as raw material gases in the quartz reaction chamber is repeated at a specified number of times, then NF₃ gas is flowed in the reaction chamber to remove silicon nitrogen formed in the reaction chamber, and again a step of forming a silicon nitride film on a semiconductor wafer disposed in a quartz reaction chamber by the thermal CVD method with bis-tertiary butylaminosilane and NH₃ flowing as raw material gases in the quartz reaction chamber is repeated at a specified number of times.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-156065
(P2001-156065A)

(43)公開日 平成13年6月8日(2001.6.8)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 L 21/318		H 0 1 L 21/318	B 5 F 0 5 8

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平11-333129	(71)出願人	000001122 株式会社日立国際電気 東京都中野区東中野三丁目14番20号
(22)出願日	平成11年11月24日(1999.11.24)	(72)発明者	水野 謙和 東京都中野区東中野三丁目14番20号 国際 電気株式会社内
		(72)発明者	前田 喜世彦 東京都中野区東中野三丁目14番20号 国際 電気株式会社内
		(74)代理人	100098534 弁理士 宮本 治彦
		Fターム(参考)	5F058 BA05 BC08 BE04 BF04 BF27 BF29 BF30 BG01 BG02 BH12 BJ01

(54)【発明の名称】 半導体装置の製造方法および半導体製造装置

(57)【要約】

【課題】メンテナンス頻度をなるべく小さくできると共にパーティクルの発生も抑制または防止できる窒化シリコン膜の製造工程を備える半導体装置の製造方法および半導体製造装置を提供する。

【解決手段】ビス ターシャル プチル アミノ シランとNH₃とを原料ガスとして石英反応容器内に流して、熱CVD法により窒化シリコン膜を石英反応容器内に設けられた半導体ウェーハ上に形成する工程を所定回数繰り返した後に、石英反応容器内にNF₃ガスを流して、石英反応容器内に形成された窒化シリコンを除去し、その後また、ビス ターシャル プチル アミノ シランとNH₃とを原料ガスとして石英反応容器内に流して、熱CVD法により窒化シリコン膜を石英反応容器内に設けられた半導体ウェーハ上に形成する工程を所定回数繰り返す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ビス ターシャル プチル アミノ シランと NH_3 とを原料ガスとして反応容器内に流して、熱CVD法により窒化シリコン膜を前記反応容器内に設けられた被成膜体上に形成する工程と、その後、前記反応容器内に NF_3 ガスを流して、前記反応容器内に形成された窒化シリコンを除去する工程と、その後、ビス ターシャル プチル アミノ シランと NH_3 とを原料ガスとして前記反応容器内に流して、熱CVD法により窒化シリコン膜を前記反応容器内に設けられた被成膜体上に形成する工程と、を備えることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】ビス ターシャル プチル アミノ シランと NH_3 とを原料ガスとして前記反応容器内に流して、熱CVD法により窒化シリコン膜を前記反応容器内に設けられた被成膜体上に形成する前記工程を所定回数繰り返した後に、前記反応容器内に NF_3 ガスを流して、前記反応容器内に形成された窒化シリコンを除去することを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

【請求項3】前記反応容器内に形成される前記窒化シリコンが所定の膜厚になる前に前記反応容器内に NF_3 ガスを流して、前記反応容器内に形成された窒化シリコンを除去することを特徴とする請求項1または2記載の半導体装置の製造方法。

【請求項4】前記反応容器内に形成される前記窒化シリコンが前記被成膜体上にパーティクルを発生させる前に前記反応容器内に NF_3 ガスを流して、前記反応容器内に形成された窒化シリコンを除去することを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項5】前記反応容器それ自体が石英で構成されており、および／または前記反応容器内部に石英で構成されている部材が用いられており、前記石英上に形成された前記窒化シリコンが前記被成膜体上にパーティクルを発生させる前に前記反応容器内に NF_3 ガスを流して、前記石英上に形成された窒化シリコンを除去することを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項6】前記反応容器内に NF_3 ガスを流して、前記石英上に形成された窒化シリコンを除去する工程を、前記反応容器内の圧力を10Torr以上として行うことを特徴とする請求項5記載の半導体装置の製造方法。

【請求項7】前記窒化シリコン膜を形成する前後の少なくともいずれか一方に前記反応容器内を NH_3 でガスバージングすることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項8】ビス ターシャル プチル アミノ シランと NH_3 とを原料ガスとして反応容器内に流して、熱CVD法により窒化シリコン膜を前記反応容器内に設け

られた半導体ウェーハ上に形成する半導体製造装置であって、前記反応容器内に形成された窒化シリコンを前記反応容器内に NF_3 ガスを流して除去するようにしたことを特徴とする半導体製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置の製造方法および半導体製造装置に関し、特に、窒化シリコン膜の熱CVD (Chemical Vapor Deposition) 法による製造工程を備える半導体装置の製造方法および半導体製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体装置に使用される窒化シリコン膜は、 SiH_2Cl_2 (以下DCSと記す) と NH_3 との混合ガスにより形成するのが一般的である。

【0003】しかしながら、この方法では、700℃～800℃といった高温で窒化シリコン膜を形成する必要があり、その結果、浅い拡散層内の不純物が熱により深く拡散してしまい、素子寸法を小さくできないという問題がある。また、排気口に反応副生成物である NH_4Cl (塩化アンモニウム) が付着してしまい、この NH_4Cl は金属表面に錆を生じさせ、半導体ウェーハ上に金属汚染を生じさせるという問題もある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】これらの問題点を解決するために、本発明者らは、 $\text{SiH}_2(\text{NH}(\text{C}_4\text{H}_9))_2$ (ビス ターシャル プチル アミノ シラン: BTBAS: Bis tertial butyl amino silane) と NH_3 とを原料ガスとして用いて窒化シリコン (Si_3N_4) 膜を形成することを検討した。その結果、このようにすれば、600℃程度の低温で窒化シリコン膜を成膜可能であり、また、金属汚染の原因である NH_4Cl を発生させないことが判明した。

【0005】しかしながら、本発明者らは、BTBASを用いた Si_3N_4 膜には次の欠点があることを見いだした。

【0006】すなわち、炉内に導入されたBTBASと NH_3 は熱分解し、ウェーハ上のみならず石英反応管内壁や反応管内部の石英で構成されている部材に Si_3N_4 膜を形成するが、BTBASを用いた Si_3N_4 膜は膜ストレスが高く、膜収縮が大きいという性質がある。一般的なDCSと NH_3 とによる Si_3N_4 膜との比較データを、膜収縮率については図4に、膜ストレスについては図5に示す。図4、5において、BはBTBASと NH_3 とによる Si_3N_4 膜の場合を示し、DはDCSと NH_3 とによる Si_3N_4 膜の場合を示す。膜ストレスとは引っ張り力 (膜応力) であり、反応炉石英上に成膜された Si_3N_4 膜は膜応力によりはがれてしまう。また、反応炉の温度 (600℃程度) により膜が縮んでしまう。石英は熱による収縮、膨張がないため、ひ

ずみが生じてしまう。従って、石英上の Si_3N_4 膜が厚くなると石英にマイクロクラックが発生しウェーハ上にパーティクルを発生させてしまう。マイクロクラックを引き起こす Si_3N_4 膜厚は4000Åである。

【0007】このパーティクル問題を解決するために、4000Å成膜毎に、図1に示す縦型LPCVD成膜装置1内の石英インナーチューブ12、石英ポート14、石英キャップ15を解体し、HF（フッ化水素）を用いたウェットクリーニングを実施し Si_3N_4 膜を取り除くといった方法でメンテナンスを行う必要がある。1回の成膜を1000Åとすると4回の成膜毎にメンテナンスをする必要がある。また、メンテナンスに要する時間は16時間であり、時間がかかりすぎるという問題もある。

【0008】従って、本発明の主な目的は、BTBASと NH_3 とにより Si_3N_4 膜を製造する場合のメンテナンス頻度の高さの問題点を解決し、メンテナンス頻度をなるべく小さくできると共にパーティクルの発生も抑制または防止できる窒化シリコン膜の製造方法および製造装置を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、ビスターシャル プチル アミノ シランと NH_3 とを原料ガスとして反応容器内に流して、熱CVD法により窒化シリコン膜を前記反応容器内に設けられた被成膜体上に形成する工程と、その後、前記反応容器内に NF_3 ガスを流して、前記反応容器内に形成された窒化シリコンを除去する工程と、その後、ビスターシャル プチル アミノ シランと NH_3 とを原料ガスとして前記反応容器内に流して、熱CVD法により窒化シリコン膜を前記反応容器内に設けられた被成膜体上に形成する工程と、を備えることを特徴とする半導体装置の製造方法が提供される。

【0010】好ましくは、ビスターシャル プチル アミノ シランと NH_3 とを原料ガスとして前記反応容器内に流して、熱CVD法により窒化シリコン膜を前記反応容器内に設けられた被成膜体上に形成する前記工程を所定回数繰り返した後に、前記反応容器内に NF_3 ガスを流して、前記反応容器内に形成された窒化シリコンを除去する。

【0011】また、好ましくは、前記反応容器内に形成される前記窒化シリコンが所定の膜厚になる前に前記反応容器内に NF_3 ガスを流して、前記反応容器内に形成された窒化シリコンを除去する。

【0012】また、好ましくは、前記反応容器内に形成される前記窒化シリコンが前記被成膜体上にパーティクルを発生させる前に前記反応容器内に NF_3 ガスを流して、前記反応容器内に形成された窒化シリコンを除去する。

【0013】また、好ましくは、前記反応容器それ自体

が石英で構成されており、および／または前記反応容器内部に石英で構成されている部材が用いられており、前記石英上に形成された前記窒化シリコンが前記被成膜体上にパーティクルを発生させる前に前記反応容器内に NF_3 ガスを流して、前記石英上に形成された窒化シリコンを除去する。

【0014】この場合に、好ましくは、窒化シリコン膜の膜厚が4000Åより厚くなる前に NF_3 ガスにより除去することが好ましい。

【0015】また、好ましくは、前記反応容器内に NF_3 ガスを流して、前記石英上に形成された窒化シリコンを除去する工程を、前記反応容器内の圧力を10Torr以上として行う。

【0016】また、好ましくは、前記窒化シリコン膜を形成する前後の少なくともいずれか一方に前記反応容器内を NH_3 でガスパージする。

【0017】また、本発明によれば、ビスターシャル プチル アミノ シランと NH_3 とを原料ガスとして反応容器内に流して、熱CVD法により窒化シリコン膜を前記反応容器内に設けられた半導体ウェーハ上に形成する半導体製造装置であって、前記反応容器内に形成された窒化シリコンを前記反応容器内に NF_3 ガスを流して除去するようにしたことを特徴とする半導体製造装置が提供される。

【0018】

【発明の実施の形態】次に、図面を参照して本発明の一実施の形態を説明する。

【0019】本発明において使用するBTBASは常温では液体であるので、図2、図3に示すようなBTBAS供給装置を用いて炉内へ導入する。

【0020】図2に示すBTBAS供給装置は、恒温槽と気体流量制御の組合せである。図3に示すBTBAS供給装置は、液体流量制御と気化器との組合せにより流量制御を行うものである。

【0021】図2を参照すれば、BTBAS供給装置4においては、BTBAS液体原料42を備えた恒温槽41内を100℃程度に加熱し、BTBASの蒸気圧を高くすることによりBTBASを気化し、その後気化したBTBASは、マスフローコントローラ43により流量制御されて、BTBAS供給口44より図1に示す縦型LPCVD（減圧CVD）成膜装置のノズル21の供給口22に供給される。なお、このBTBAS供給装置4においては、BTBAS液体原料42からBTBAS供給口44に至るまでの配管は、配管加熱部材45によって覆われている。

【0022】図3を参照すれば、BTBAS供給装置5においては、BTBAS液体原料52を備えたBTBASタンク51内に、押し出しガス導入口53から導入された押し出しガス He 、 N_2 を配管54を介して導入することにより、BTBAS液体原料32を配管55に押

し出し、その後BTBAS液体原料は、液体流量制御装置56により流量制御されて気化器57に送られ、気化器57で気化されてBTBAS供給口58より図1に示す縦型LPCVD（減圧CVD）成膜装置のノズル21の供給口22に供給される。なお、このBTBAS供給装置5においては、気化器57からBTBAS供給口58に至るまでの配管は、配管加熱部材59によって覆われている。

【0023】次に、本実施の形態で好適に使用できる縦型LPCVD成膜装置を図1を参照して説明する。

【0024】縦型LPCVD成膜装置1においては、石英反応管11の外部にヒータ13を備えており、石英反応管11内を均一に加熱できる構造となっている。石英反応管11内には石英インナーチューブ12が設けられている。石英インナーチューブ12内には、複数の半導体ウェーハを垂直方向に積層して搭載する石英ポート14が設けられている。この石英ポート14は、キャップ15上に搭載されており、キャップ15を上下させることにより、石英インナーチューブ12内に挿入され、また石英インナーチューブ12から取り出される。石英反応管11および石英インナーチューブ12の下部は開放された構造となっているが、キャップ15を上昇させることにより、キャップ15の底板24により閉じられ気密な構造となる。石英インナーチューブ12の下部には、石英ノズル18、21が連通して設けられている。石英インナーチューブ12の上部は開放されている。石英インナーチューブ12と石英反応管11との間の空間の下部には、排気口17が連通して設けられている。排気口17は真空ポンプ（図示せず）に連通しており、石英反応管11内を減圧できる。石英ノズル18、21から供給された原料ガスは、各々の噴出口20、23から石英インナーチューブ12内に噴出され、その後、石英インナーチューブ12内を下部から上部まで移動し、石英インナーチューブ12と石英反応管11との間の空間を通過して下方に流れ、排気口17から排気される。

【0025】次に、この縦型LPCVD成膜装置1を使用して窒化シリコン膜を製造する方法について説明する。

【0026】まず、多数枚の半導体ウェーハ16を保持した石英ポート14を600℃以下の温度に保たれた石英インナーチューブ12内に挿入する。

【0027】次に、真空ポンプ（図示せず）を用いて排気口17より真空排気する。ウェーハの面内温度安定効果を得るため、1時間程度排気することが好ましい。

【0028】次に、石英ノズル18の注入口19よりNH₃ガスを注入し、石英反応管11内を、BTBASを流す前にNH₃とでパージする。

【0029】次に、石英ノズル18の注入口19よりNH₃ガスを注入し続けると共に、石英ノズル21の注入口22よりBTBASを注入して、半導体ウェーハ16

上にSi₃N₄膜を成膜する。

【0030】次に、石英ノズル18の注入口19よりNH₃ガスを注入したまま、BTBASの供給を停止して、石英反応管11内をNH₃でパージする。

【0031】BTBASのみ流すとSi₃N₄膜とは異なる膜ができるため、デポジション前後にNH₃によるパージを行うことが好ましい。

【0032】次に、石英ノズル18よりN₂を石英反応管11内に流入させてN₂パージを行い、石英反応管11内のNH₃を除去する。

【0033】その後、N₂の供給を止めて石英反応管11内を真空にする。N₂パージとその後の石英反応管11内の真空排気は数回セットで実施する。

【0034】その後、石英反応管11内を真空状態から大気圧状態へ戻し、その後、石英ポート14を下げて、石英反応管11より引き出し、その後、石英ポート14および半導体ウェーハ16を室温まで下げる。

【0035】上記窒化シリコン膜の製造方法を繰り返して、石英反応管11内のSi₃N₄膜厚が3000Åに達した時点で、NF₃ガスを石英ノズル18から、石英反応管11内へ導入することによりSi₃N₄膜のその場クリーニング（in situ cleaning）を行う。

【0036】次に、このクリーニング方法について説明する。

【0037】まず、半導体ウェーハ16を保持しない石英ポート14を600℃の温度に保たれた石英インナーチューブ12内に挿入する。

【0038】次に、真空ポンプ（図示せず）を用いて排気口17より真空排気する。

【0039】次に、石英ノズル18の注入口19よりNF₃ガスを500ccmの流量で注入し、真空ポンプ（図示せず）を用いて排気口17より真空排気しながら、石英反応管11内を10Torr以上に保った状態で、石英反応管11内のクリーニングを行う。

【0040】次に、NF₃ガスの供給を止めて、真空ポンプ（図示せず）を用いて排気口17より真空排気して、残留NF₃ガスを排気する。

【0041】次に、石英ノズル18よりN₂を石英反応管11内に流入させてN₂パージを行い、石英反応管11内のNF₃を除去する。

【0042】その後、真空ポンプ（図示せず）を用いて排気口17より真空排気する。真空排気とN₂パージは数サイクル実施する。

【0043】その後、石英反応管11内を真空状態から大気圧状態へ戻し、その後、石英ポート14を下げて、石英反応管11より引き出す。

【0044】なお、NF₃クリーン時はSi₃N₄膜がエッチングされると同時に石英もエッチングされてしまう。従ってSi₃N₄膜を多くエッチングし、石英（SiO₂）をできるだけエッチングさせない条件が大切で

ある。

【0045】図6に圧力とエッチングの選択性の関係を示す。この図において、横軸は石英反応管11内の圧力を示し、縦軸は Si_3N_4 膜のエッチングレート(ER(SiN))と石英のエッチングレート(ER(SiO_2))の比を示している。図6を参照すれば、高圧にすればするほど選択性が良くなり、石英(SiO_2)がエッチングされにくくなるのがわかる。こういった理由で圧力を10Torr以上とすることが好ましい。また、さらに高圧にすることにより、選択性はさらに良くなり、加えてエッチングレートも上昇するため、エッチング時間を短縮することができる。例えば、圧力を10Torrとした場合、エッチングに30分程度の時間を要していたのに対し、圧力を70Torrとした場合、15分程度で同等のエッチングを行うことができる。

【0046】 NF_3 クリーニングを、 Si_3N_4 膜を3000Å成膜する毎に実施することにより、連続100Runのパーティクルフリーの Si_3N_4 膜をメンテナンスフリーで形成することができる。図7にデータを示す。図7において、横軸は成膜回数を示し、3回に1回は空欄となっている。空欄部は NF_3 クリーンを示し、縦軸は粒径0.18μm以上のウェーハ上の異物の個数を示す。また、 NF_3 ガスを用いたクリーニングは、石英反応管11内に NF_3 ガスを500ccmの流量で注入し真空ポンプにより真空排気しながら、石英反応管11内を10Torr(1300Pa)に保ち、温度を600℃程度として、30分間行った。なお、図7で、topとは、125枚のウェーハを処理した場合の下から115枚目をいい、cntとは、下から66枚目をいい、botとは下から16枚目をいう。

【0047】また、 NF_3 クリーン1回に要する時間は2.5時間(NF_3 ガスを流すのは30分、残りの時間はポートアップ、真空引き等を行う時間)であり、従来のメンテナンスに要する16時間と比較しても利点がある。

【0048】

【発明の効果】BTBASと NH_3 とにより Si_3N_4 膜を製造する場合に、メンテナンス頻度をなるべく小さくできると共にパーティクルの発生も抑制または防止できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態で使用する縦型LPCVD成膜装置を説明するための概略断面図である。

【図2】本発明の一実施の形態で使用する成膜装置において好適に使用されるBTBAS供給装置を説明するための概略図である

【図3】本発明の一実施の形態で使用する成膜装置において好適に使用されるBTBAS供給装置を説明するための概略図である

【図4】BTBASと NH_3 とを原料ガスとして形成した Si_3N_4 膜の膜吸収率を示す図である。

【図5】BTBASと NH_3 とを原料ガスとして形成した Si_3N_4 膜の膜ストレスを示す図である。

【図6】BTBASと NH_3 とを原料ガスとして形成した Si_3N_4 膜の NF_3 による選択エッチング性を説明するための図である。

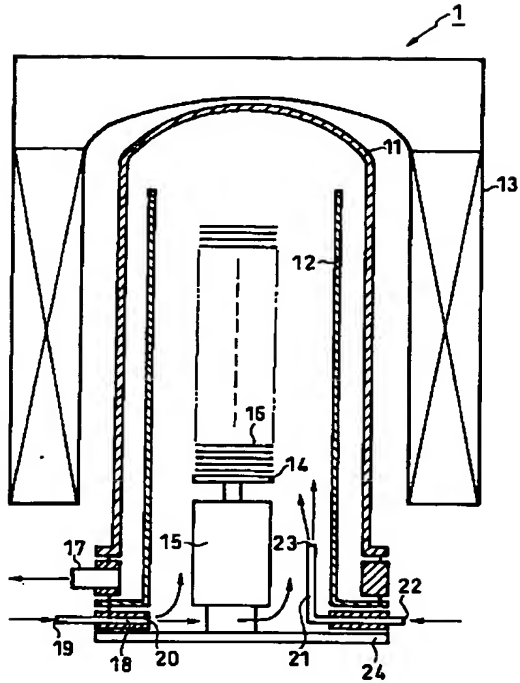
【図7】 NF_3 クリーニングを、BTBASと NH_3 とを原料ガスとして形成した Si_3N_4 膜を3000Å成膜する毎に実施することによる、連続成膜の状況を説明するための図である。

【符号の説明】

- 1…縦型成膜装置
- 4、5…BTBAS供給装置
- 11…石英反応管
- 12…石英インナーチューブ
- 13…ヒータ
- 14…石英ポート
- 15…キャップ
- 16…半導体ウェーハ
- 17…排気口
- 18、21…石英ノズル
- 41…恒温槽
- 51…BTBAS原料タンク
- 42、52…BTBAS液体原料
- 53…キャリアガス導入口
- 35、54、55…配管
- 43…マスフローコントローラ
- 44、58…BTBAS供給口
- 56…液体流量制御装置
- 57…気化器
- 45、59…配管加熱部材

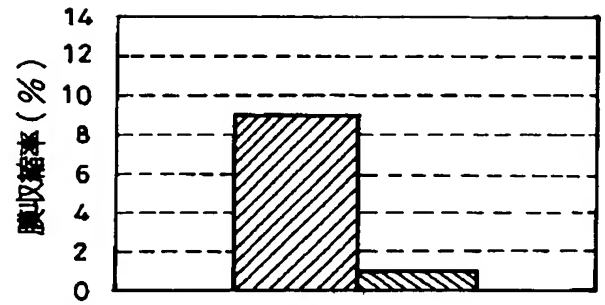
【図1】

図1



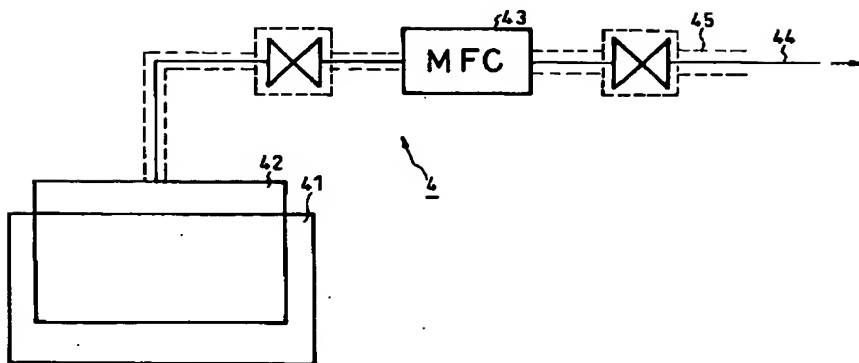
【図4】

図4

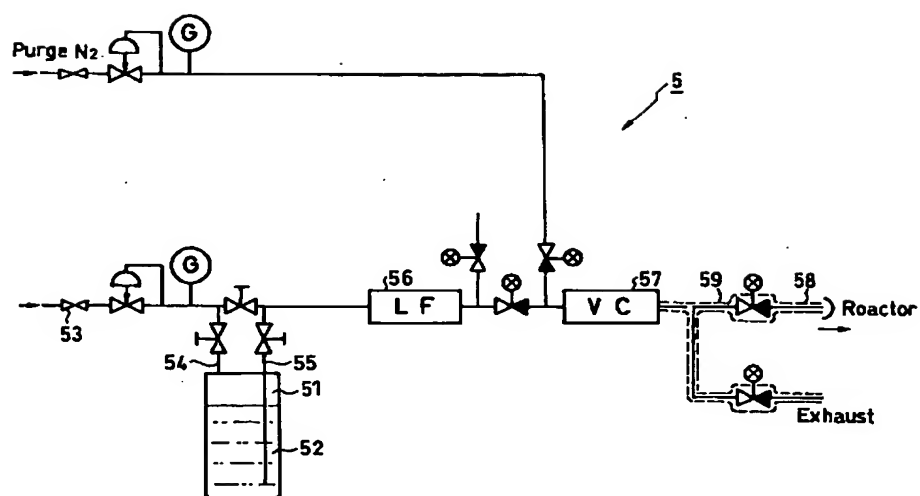


【図2】

図2

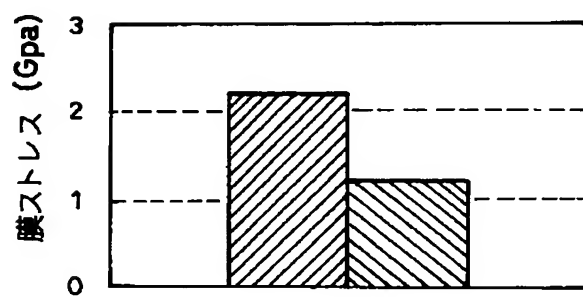


【図3】

図
3

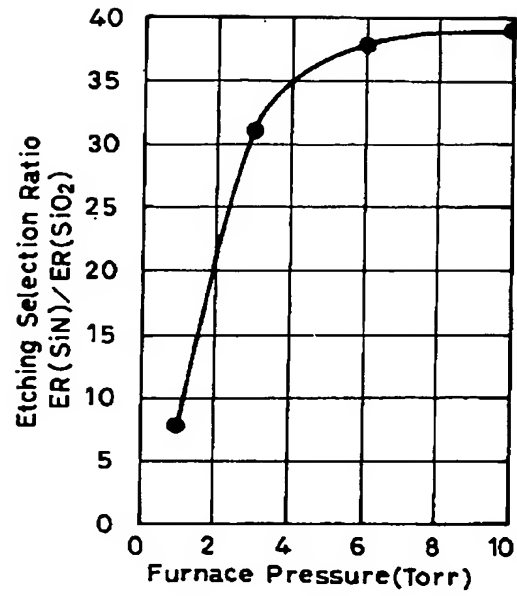
【図5】

図5



【図6】

図 6



【図7】

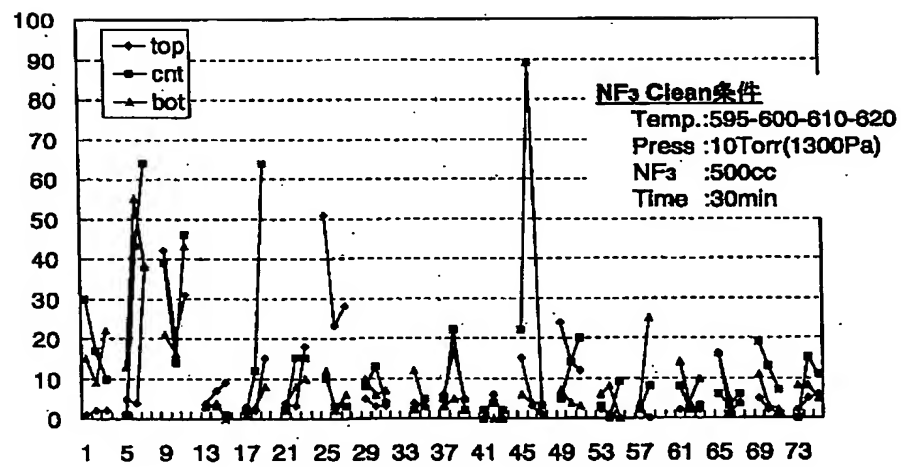


図 7